



Klassierung:

22 e, 7/02

[22 g, 2/01; 22 h, 4]

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

Gesuchsnummer:

62947/58

Anmeldungsdatum:

15. August 1958, 18 Uhr

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Patent erteilt:

15. Dezember 1963

Patentschrift veröffentlicht: 31. Januar 1964

## HAUPTPATENT

Sandoz AG, Basel

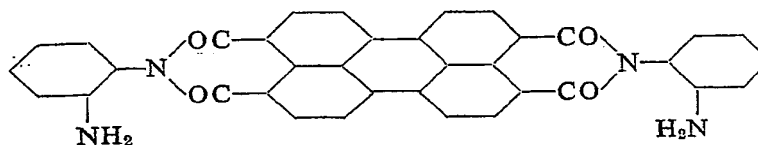
## Verfahren zur Herstellung von Perylentetracarboxyl-bis-benzimidazolen

Dr. Karl Ulrich Steiner, Binningen, ist als Erfinder genannt worden

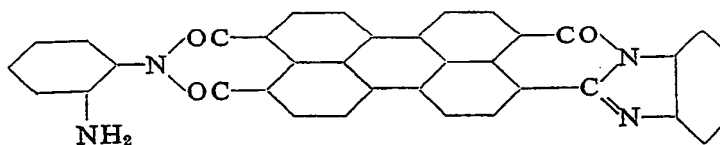
Es ist bekannt, Perylentetracarboxyl-bis-benzimidazole durch Kondensation von einem Mol Perylentetracarbonsäure mit zwei Mol eines ortho-Diamins in der Schmelze herzustellen (USA-Patentschrift Nr. 1 808 260). Diese Verbindungen sind nicht verküpfbar und werden als Pigmentfarbstoffe verwendet. Bei diesem bekannten Verfahren wird das Amin in großem Überschuß angewandt, von dem ein Teil im Verlauf der Reaktion zersetzt wird. Durch die Zersetzungsprodukte wird das Perylentetracarboxyl-bis-benzimidazol verunreinigt, so daß die Migrationsechtheit in Polyvinylchlorid zu wünschen übrig läßt.

Der nicht zersetzte Teil des überschüssigenamins muß aus wirtschaftlichen Gründen so weitgehend wie möglich zurückgewonnen werden.

Ferner ist in der französischen Patentschrift Nr. 852254 die Umsetzung von Perylentetracarbonsäure mit einem in verhältnismäßig geringem Überschuß angewandten ortho-Diamin durch Kondensation in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen unter 120° C beschrieben. Hierbei werden N,N'-Di-(o-amino)-aryl-perylentetracarboxyl-diimide, z. B.



oder 3,4-Benzimidazol-9,10-(o-amino)-aryl-perylentetracarboxyl-diimide, z. B.



erhalten. Diese Kondensationsprodukte sind Küpfenfarbstoffe.

Es wurde nun gefunden, daß man nicht verküpfbare, als Pigmentfarbstoffe besonders geeignete Perylentetracarboxyl-bis-benzimidazole durch Kondensation von 1 Mol einer gegebenenfalls substituierten Perylentetracarbonsäure oder eines funktionellen Derivates einer solchen Säure mit 2 Mol eines gegebenenfalls kernsubstituierten ortho- oder peri-Diamins erhält, wenn man mit einem geringen Überschuß des Diamins in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels auf Temperaturen von 150 bis 250° C erhitzt.

Gegenüber den nächst vergleichbaren bekannten Verbindungen, das sind die gemäß US-Patentschrift Nr. 1 808 260 erhältlichen Perylentetracarboxyl-bis-benzimidazole, haben die anmeldungsgemäß erhaltenen Perylentetracarboxyl-bis-benzimidazole den Vorteil, wesentlich reiner zu sein, so daß sie in Polyvinylchlorid viel weniger stark migrieren.

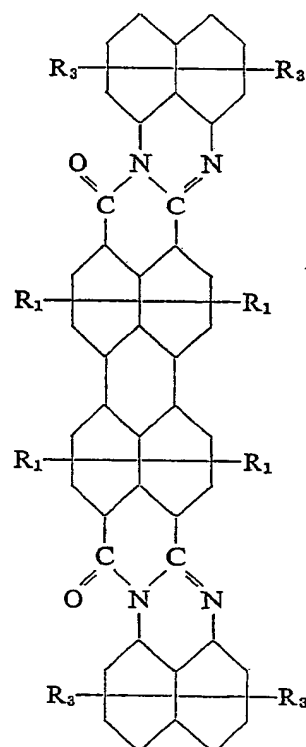
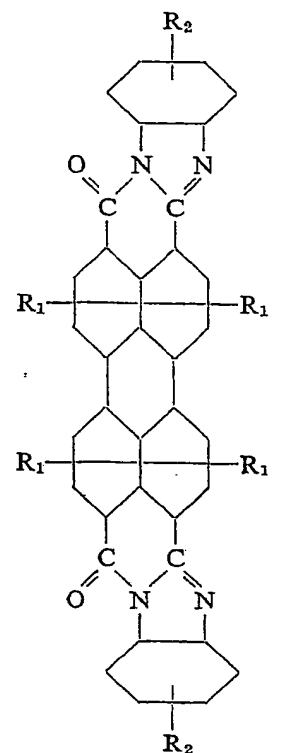
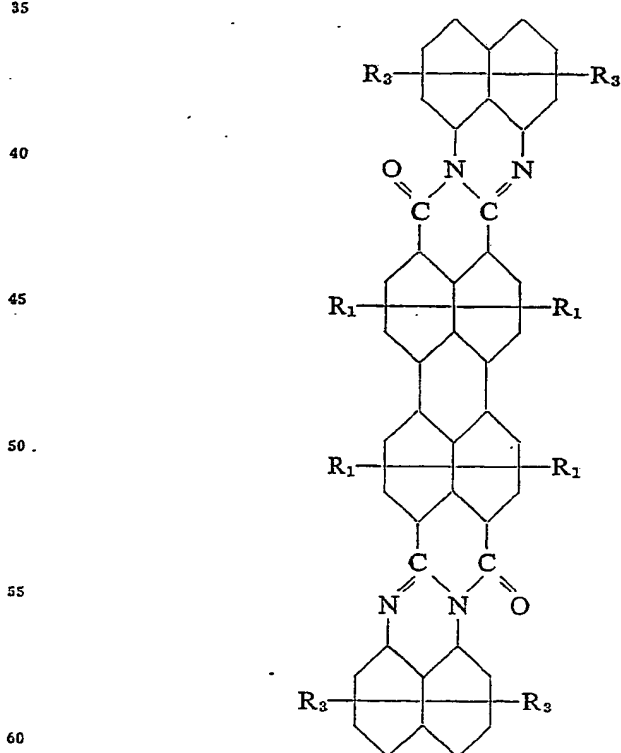
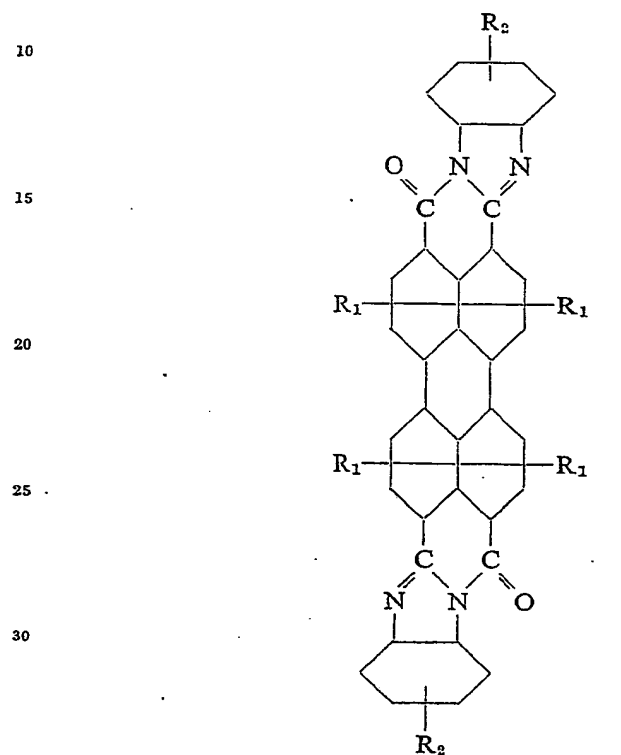
Die Kondensationsreaktion kann in einem organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Druck, durchgeführt werden. Vorzugsweise verwendet man jedoch Wasser als Reaktionsmedium und erhitzt unter Druck. Die Zugabe von Kondensationsmitteln, z. B.

von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid, ist oft sehr nützlich.

Besonders geeignete organische Lösungsmittel sind z. B. nitrierte oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Nitrobenzol oder Mono-, Di- oder Trichlorbenzol, hochsiedende Alkohole, z. B. Benzol- oder Laurylalkohol, oder auch Chinolin, sowie Ge-

mische aus diesen Lösungsmitteln. Bei Verwendung von Lösungsmitteln, die unter 200° C siedend, wird vorteilhaft unter erhöhtem Druck kondensiert, bei Verwendung von über 200° C siedenden Lösungsmitteln im allgemeinen bei Atmosphärendruck.

Die erhaltenen Perylentetracarboxyl-bis-benzimidazole können z. B. die allgemeinen Formeln



haben.

In diesen Formeln bedeuten  $R_1$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Brom und  $R_2$  und  $R_3$  ebenfalls unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Methoxy oder Athoxy.

5 Sie können zerkleinert und zum Färben von Kunststoffmassen oder Kunstharzen sowie von Kautschuk oder anderen natürlichen plastischen Massen oder Papier verwendet werden, ferner zum Bedrucken von Textilien oder Papier und zur Herstellung von Ölfarben und Drucktinten. Die erhaltenen rotstichig bis bläustichig violetten Färbungen haben ausgezeichnete Echtheitseigenschaften.

Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die 15 Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

#### Beispiel 1

Ein Gemisch aus 10 Teilen Perylentetracarbonsäureanhydrid, 6 Teilen 1,2-Diaminobenzol und 360 Teilen Trichlorbenzol wird 24 Stunden auf 200 bis 20 220° erhitzt und das entstehende Wasser abdestilliert. Man läßt abkühlen, verdünnt mit 160 Teilen Äthanol, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äthanol und befreit das Reaktionsprodukt mit 1%iger Kaliumhydroxydlösung von eventuell nicht umgesetztem 25 Perylentetracarbonsäureanhydrid. Man wäscht mit Wasser neutral und trocknet. Der erhaltene violette Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Denselben Farbstoff erhält man, wenn man die 30 Kondensation in Nitrobenzol oder einem hochsiedenden Alkohol, z. B. Lauryl- oder Benzylalkohol, bei 200 bis 250° ausführt.

Oft wird die Ausbeute durch Zugabe eines wasserabspaltenden Mittels, z. B. von wasserfreiem Zinkchlorid, zum Reaktionsgemisch verbessert. Das Kondensationsprodukt wird dann zweckmäßig mit verdünnter Salzsäure gewaschen. 35

#### Beispiel 2

Ein Pigment von ähnlicher Farbe wie in Beispiel 1 40 erhält man, wenn man 10 Teile Perylentetracarbonsäureanhydrid und 10 Teile 1,8-Diaminonaphthalin in 150 Teilen Chinolin 24 Stunden bei 200 bis 220° kondensiert. Die Aufarbeitung erfolgt, wie im Beispiel 1 angegeben wurde.

#### Beispiel 3

Man erhitzt ein Gemisch aus 10 Teilen Monobromperylentetracarbonsäureanhydrid, 10 Teilen 1,2-Diaminonaphthalin und 100 Teilen Wasser 24 Stunden in einem Autoklaven auf 200 bis 220°. Falls 50 danach noch Ausgangsstoffe im Reaktionsgemisch vorhanden sind, können sie mit Hilfe von Salzsäure bzw. 1%iger Kaliumhydroxydlösung entfernt werden. Das erhaltene Pigment löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

#### Beispiel 4

Ein Gemisch aus 10 Teilen Perylentetracarbonsäureanhydrid, 10 Teilen 1,2-Diamino-4-methylbenzol und 100 Teilen Chlorbenzol wird 24 Stunden im Autoklaven auf 200 bis 220° erhitzt. Nach Abkühlen wird das erhaltene violette Pigment aufgearbeitet, wie 60 im Beispiel 1 angegeben wurde.

### PATENTANSPRÜCHE

I. Verfahren zur Herstellung von Perylentetracarboxyl-bis-benzimidazolen durch Kondensation von einem Mol einer gegebenenfalls substituierten Perylentetracarbonsäure oder eines funktionellen Derivats einer solchen Säure mit 2 Mol eines gegebenenfalls kernsubstituierten ortho- oder peri-Diamins, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem geringen Überschuß des Diamins in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels auf Temperaturen von 150 bis 250°C 70 erhitzt wird.

II. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch I erhaltenen Perylentetracarboxyl-bis-benzimidazole zur Herstellung von Ölfarben und pigmentierten Lacken. 75

### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß in wäßrigem Medium erhitzt wird. 80

2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß eine durch 1 bis 4 Chlor- und/oder Bromatome substituierte Perylentetracarbonsäure oder eines ihrer funktionellen Derivate kondensiert wird. 85

3. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem halogenierten, alkylierten oder alkoxylierten ortho- oder peri-Diamin kondensiert wird.

Sandoz AG

THIS PAGE BLANK (U.S.)